

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-260715

(P2003-260715A)

(43)公開日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 2 9 C 41/28

41/34

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1335

識別記号

5 0 0

5 1 0

F I

B 2 9 C 41/28

41/34

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1335

テ-マ-ト<sup>7</sup> (参考)

2 H 0 4 9

2 H 0 9 1

4 F 2 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-62361(P2002-62361)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 林 博司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

(22)出願日

平成14年3月7日 (2002.3.7)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 回収溶剤を使用して、環境にやさしく、  
製造コストを下げた、均一性に優れた電子ディスプレイ  
材料用の光学異方性の大きいセルロースアシレートフィ  
ルムを製造する。

【解決手段】 セルロースアシレートを溶剤に溶解する  
工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから  
支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシ  
レートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取った  
セルロースアシレートフィルムを乾燥して、特定の光学的  
的性質を有するセルロースアシレートフィルムを製造す  
る工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気  
化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロース  
アシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として  
供給する工程によりセルロースアシレートフィルムを製  
造する。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長632.8nmで測定したReレターデーション値が20～250nm、波長632.8nmで測定したRthレターデーション値が70～400nmの範囲であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項2】 セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長450nmで測定したReレターデーション値(Re450)が100～125nm、波長590nmで測定したReレターデーション値(Re590)が120～160nm、Re590-Re450が2nm以上、波長550nmで測定した(n<sub>x</sub>-n<sub>z</sub>)/(n<sub>x</sub>-n<sub>y</sub>)の値が1.2乃至2.0であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶剤を再利用しながらセルロースアシレートフィルムを製造する方法に関する。特に本発明は、光学異方性が大きく、電子ディスプレイ材料に適したセルロースアシレートフィルムを、溶剤を再利用しながら製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示装置(LCD)は、CRT(catode ray tube)と比較して、薄型、軽量、低消費電力等の優れた特徴をもち、広範囲に使用されている。現在最も普及しているのは、ねじれネマティック液晶を使用するTN方式(Twisted Nematic mode)であるが、視野角特性や、応答速度の点で課題があり、数多くのLCDモードが試みられている。又消費電力他の点から、反射型の液晶表示装置も提案されている。現在提案されている液晶モードは、TN(twisted nematic)、STN(support twisted nematic)、VA(vertical aligned)、IPS(in-plane switching)、ECB(electrically controlled birefringence)、FLC(ferroelectric liquid crystal)

50

al)、OCB(optically compensatory bend)、HAN(Hybrid alignednematic)およびECB(electrically controlled birefringence)が代表的である。

【0003】上述した液晶表示装置には、従来より、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、及び変性ポリカーボネート等多くのポリマーが使用される。機能としては、それ自体で光学異方性を発現のほか、液晶セルの基板、及び偏光板の保護フィルム等があり、さらに上記の機能を複合させる事で、液晶表示装置全体を薄層化する等の機能も実現できる。その中で、セルロースアシレートはかなり汎用に使用されており、溶液製膜で製造されるが、溶剤のメチレンクロライドの回収が、環境保持、製造コスト低減から課題である。又技術的にも、溶剤のみの完全な回収は技術的にも困難であり、精製度を上げると、逆に多大な費用がかかる。感光材料用のセルロースアシレート支持体は回収溶剤は用いて製造されているが、光学特性(異方性)を精密に制御しなければならない電子ディスプレイ材料用途では、製造上の均一性(異物なし)など感光材料用支持体よりも厳しい状況で、まだ問題が残っていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、回収溶剤を使用して、環境にやさしく、製造コストを下げた、均一性に優れた電子ディスプレイ材料用の光学異方性の大きいセルロースアシレートフィルムを製造することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記のセルロースアシレートフィルムの製造方法により達成された。

(1) セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長632.8nmで測定したReレターデーション値が20～250nm、波長632.8nmで測定したRthレターデーション値が70～400nmの範囲であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を80乃至98質量%回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0006】上記Reレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される値である：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

[式中、n<sub>x</sub>は、セルロースアシレートフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；n<sub>y</sub>は、セルロースアシレ

(3)

3

ートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$ は、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の屈折率であり；そして $d$ は、セルロースアシレートフィルムの厚さである]。

【0007】(2) セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程、得られたセルロースアシレート溶液を流延ダイから支持体上に流延する工程、形成されたセルロースアシレートフィルムを支持体から剥ぎ取る工程、剥ぎ取ったセルロースアシレートフィルムを乾燥して、波長450 nmで測定した  $R_e$  レターデーション値 ( $R_e$  450) が 100~125 nm、波長 590 nm で測定した  $R_e$  レターデーション値 ( $R_e$  590) が 120~160 nm、 $R_e$  590 -  $R_e$  450 が 2 nm 以上、波長 550 nm で測定した  $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  の値が 1.2 乃至 2.0 であるセルロースアシレートフィルムを製造する工程、および溶液の流延からフィルムの乾燥までに気化した溶剤を 80 乃至 98 質量% 回収して、セルロースアシレートを溶剤に溶解する工程で使用する溶剤として供給する工程からなるセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【0008】上記  $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  の値は、下記式 (III) で定義するように、 $N_z$  ファクターと称する場合もある：

$$(III) N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

[式中、 $n_x$  は、セルロースアシレートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_y$  は、セルロースアシレートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； $n_z$  は、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の屈折率である]。

【0009】(3) セルロースアシレートが、セルロースアセテートである (1) または (2) に記載の製造方法。

(4) セルロースアセテートが、55.0 乃至 61.5 % の酢化度を有する (3) に記載の製造方法。

(5) セルロースアシレートに加えて、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を溶剤に添加する (1) または (2) に記載の製造方法。

(6) 20 乃至 60  $\mu m$  の厚みを有するフィルムを製造する (1) または (2) に記載の製造方法。

(7) フィルムを乾燥する工程の後で、さらにフィルムを延伸する工程を実施する (1) または (2) に記載の製造方法。

(8) 吸着回収法、凝縮回収法またはそれらの組み合わせで溶剤を回収する (1) または (2) に記載の製造方法。

【0010】製造したセルロースアシレートフィルムは、下記の光学補償シート、円偏光板、あるいは液晶表示装置に用いることができる。

(9) 上記 (1) で製造したセルロースアシレートフィ

4

ルムに、液晶性化合物からなる光学異方性層を設けた光学補償シート。

(10) 上記 (2) で製造したセルロースアシレートフィルムの上に直線偏光膜を積層し、セルロースアシレートフィルムの遅相軸と直線偏光膜の偏光軸とが 45° の角度となるように配置した円偏光板。

(11) 液晶セル、光学補償シートおよび偏光板を、この順序で有する液晶表示装置であって、光学補償シートが、(1) または (2) で製造したセルロースアシレートフィルムを含むことを特徴とする液晶表示装置。

【0011】

【発明の実施の形態】 [回収工程] 溶液製膜における溶剤回収は、従来から知られている方法（吸着回収法、凝縮回収法、及び両者併用法）で実現できる。吸着回収法は、製膜、乾燥部分で蒸発したガスをダクトで捕集し、活性炭吸着塔に送られ、吸着によって捕集するもので、98%以上の回収率がある。さらにスチームによる脱着を併用する事で、水不溶のメチレンクロライドと、水可溶のメタノールに分離する事も可能である。溶剤の精製度と操作は簡単であるが、ランニングコストが大きい欠点がある。凝縮回収法は製膜機の溶剤を回収し凝縮するもので、溶剤の汚染度が低い事、及びランニングコストが低い長所を有するが、回収率が低い短所を有する。環境にやさしく、回収率を上げる点からは吸着回収法が望まれている。

【0012】 [セルロースアシレートフィルム] セルロースアシレートは、セルロースとカルボン酸とのエステルである。カルボン酸は、低級脂肪酸であることが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が 6 以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または 4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートの酢化度は、59.0 乃至 61.5 % であるセルロースアセテートフィルムが好ましい。酢化度は、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

【0013】セルロースの 2、3、6 位のヒドロキシルは、均等に置換されるのではなく、一般に 6 位ヒドロキシルの置換度が小さくなる傾向がある。本発明では、セルロースアセテートの 6 位ヒドロキシルの置換度が、2 位および 3 位に比べて、同程度または多いほうが好ましい。2、3、6 位の置換度の合計に対する 6 位置換度の割合は、30 乃至 40 % であることが好ましい。6 位置換度の割合は、31 % 以上であることが好ましく、32 % 以上であることがさらに好ましい。6 位置換度は、

50

(4)

5

0.88以上であることが好ましい。セルロースの6位は、アセチル以外にも、炭素原子数3以上のアシル基(例、プロピオニル、ブチロイル、バレロイル、ベンゾイル、アクリロイル)で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRにより実施できる。また、セルロースアセテートの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、ポリマーフィルムは、ゲルパーキューションクロマトグラフィーによるMw/Mn(Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

【0014】セルロースアセテートとして、特開平11-5851号公報の段落番号0043~0044に記載されている合成例1、段落番号0048~0049に記載されている合成例2、そして段落番号0051~0052に記載されている合成例3の合成方法により得られたセルロースアセテートを用いることができる。セルロースアセテートフィルムの素材、各種添加剤、特性、製法等については、発明協会公開技報(公技2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)に詳細に記載されている。

【0015】光学補償シートの透明支持体として使用する場合、セルロースアシレートフィルムは光学異方性を有することが好ましい。光学異方性の程度を表すReレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式(I)および(II)において、nxは、フィルム面内の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率である。式(I)および(II)において、nyは、フィルム面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率である。式(II)において、nzは、フィルムの厚み方向の屈折率である。式(I)および(II)において、dは、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0016】光学補償シートの透明支持体として使用するセルロースアシレートフィルムのReレターデーション値は20~250nm、Rthレターデーション値は70~400nmの範囲である。Reレターデーション値は35~200nmであることが好ましい。Rthレターデーション値は75~300nmの範囲であることがさらに好ましい。なお透明支持体の複屈折( $\Delta n : n_x - n_y$ )は、0.00025から0.0008であることが好ましく、0.0004から0.0008であることがさらに好ましい。また、透明支持体の厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.00088から0.005であることが好ましく、0.0009

50

6

5から0.0045であることがさらに好ましい。

【0017】セルロースアシレートフィルムの光学異方性は、レターデーション上昇剤または延伸処理により制御できる。レターデーション上昇剤としては、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物、例えばトリアジン類(トリフェニル-1,3,5-トリアジン、トリ-m-トリル-1,3,5-トリアジン)、trans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のジエステル類(p-n-ヘキシルフェノールのジエステル、p-n-アミルフェノールのジエステル)を好ましく用いることができる。他のレターデーション上昇剤の具体例は、特開2000-111914号、同2000-275434号の各公報、PCT/JP00/02619号明細書に記載されている。

【0018】二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0019】本発明の製造方法は、レターデーション上昇剤を添加して光学異方性を制御する場合に特に有効である。回収溶剤を使用してフィルムを製造すると、一般にフィルム中の欠陥(異物)が増加する傾向がある。ところが、本発明の製造方法を応用してレターデーション上昇剤を添加した系では、回収溶剤を使用してフィルムを製造すると、欠陥(異物)の発生が抑制されるとの予想外の効果が生じることが判明した。欠陥(異物)の発生を抑制することを主な目的として、レターデーション上昇剤を添加することもできる。その場合の添加量は、光学異方性を制御するための添加量(上記)と同様である。

【0020】延伸処理によりセルロースアシレートフィルムの光学異方性を制御する場合、具体的には、縦横の延伸倍率の調節や、さらに異方性を大きくするには水中や、水蒸気中でセルロースアシレートを延伸する手段が有効である。延伸処理の場合、面内で屈折率の最も大きい方向(遅相軸の方向)と長尺ロール形態のフィルムの長手方向(搬送方向)とのなす角度(遅相軸角度)は、斜め延伸の角度によって制御する事ができる。またこの遅相軸角度の面内でのばらつきは、遅相軸角度の平均値に対し3°以下であることが好ましく、2°以下であることがさらに好ましく、1°以下であることが最も好ましい。

【0021】延伸によりポリマーフィルムの遅相軸の方向をフィルムの搬送方法に対し所望の角度に傾斜させる

(5)

7

方法については、特開昭60-157831号、特開平2-113920号、特開平3-124426号、特開平3-182701号、特開平4-164626号、特開2000-9912号公報に記載されている。例えば特開平3-182701号公報においては、連続フィルムの左右両耳端に走行方向とθの角度をなす左右対のフィルム保持ポイントを複数対有し、フィルムの走行について、各々の対ポイントがθの方向に延伸できる機構により、フィルムの走行方向に対し任意の角度θの延伸軸を有するフィルムを製造する方法が提案されている。

【0022】また、特開平2-113920号公報において、フィルムの両端部を、所定走行区間内におけるチャックの走行距離が異なるようように配置されたテンターレール上を走行する2列のチャック間に把持して走行させることによりフィルムの長さ方向と斜交する方向に延伸する製造方法が提案されている。さらに特開2000-9912号公報には、プラスチックフィルムを横または縦に一軸延伸しつつ、その延伸方向の左右を異なる速度で前期延伸方向とは相違する縦または横方向に引っ張り延伸して、配向軸を前記一軸延伸方向に対し傾斜させることができると提案されている。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。セルロースアシレートフィルムの厚さは、40から140μmであることが好ましく、70から120μmであることがさらに好ましい。

【0023】[λ/4板]セルロースアシレートフィルムをλ/4板として用いる場合の光学異方特性としては、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が100から125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120から160nmであり、そして、Re590-Re450≥2nmの関係を満足する。Re590-Re450≥5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450≥10nmであることが最も好ましい。より好ましくは波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が108から120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が125から142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が130から152nmであり、そして、Re590-Re550≥2nmの関係を満足することが好ましい。Re590-Re550≥5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re550≥10nmであることが最も好ましい。また、Re550-Re450≥10nmであることも好ましい。

【0024】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。

$$\text{レターデーション値}(Re) = (n_x - n_y) \times d$$

式中、n<sub>x</sub>は、λ/4板の面内の遅相軸方向の屈折率(面内の最大屈折率)であり；n<sub>y</sub>は、λ/4板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、dは、

8

λ/4板の厚さ(nm)である。さらに、λ/4板は、下記式を満足することが好ましい。なお、以下において、(n<sub>x</sub>-n<sub>y</sub>) / (n<sub>x</sub>-n<sub>y</sub>) をNzファクターと記載する。

$$1.2 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$$

式中、n<sub>x</sub>は、λ/4板の面内の遅相軸方向の屈折率であり；n<sub>y</sub>は、λ/4板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、n<sub>z</sub>は、厚み方向の屈折率である。Nzファクターの特に好ましい範囲は1.4から

1.8であり、さらにより好ましい範囲は1.5から1.75の範囲である。λ/4板を構成する一枚のセルロースアシレートフィルムの厚さは、5乃至1000μmであることが好ましく、10乃至500μmであることがさらに好ましく、30乃至200μmであることがさらに好ましく、40乃至120μmであることが最も好ましい。

【0025】λ/4板は、セルロースアシレートフィルム流延時にレターデーション調節剤の添加や、光学異方性を促進する延伸法などから作製してもよいし、ポリマーイークルム上に波長分散性の異なる2種の官能基を直交配置した交叉化合物と棒状液晶の混合物を塗布、配向させる等の手段で作製することができる。

【0026】[円偏光板] λ/4板と直線偏光膜とを、λ/4板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味する。λ/4板の面内の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至48°であることがより好ましく、43乃至47°であることがさらに好ましく、44乃至46°であることが最も好ましい。直線偏光膜のλ/4板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。透明保護膜の上には、ハードコート層を設けることが好ましい。最外層には反射防止層を設けることが好ましい。

【0027】[直線偏光膜] 直線偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造される。光学補償シートの遅相軸と直線偏光膜の透過軸のなす角度は3°以下になるように配置することが好ましく、2°以下になるように配置することができる。2°以下になるように配置することができる。1°以下になるように配置することができる。

【0028】[光学補償シート] 光学異方性を有するセルロースアシレートフィルムは、光学補償シートとして用いることができる。セルロースアシレートフィルムを光学異方性を有する透明支持体として、その上にディスコティック液晶の配向を固定した光学異方性層を形成することもできる。ディスコティック液晶の配向を固定した光学異方性層を有する光学補償シートについては特開

(6)

9

平9-197397号、同9-211444号、同9-222600号、同9-230333号、同9-230334号、同11-212078号、同11-316378号、同11-352328号公報等に開示されている。

【0029】[配向膜] 配向膜は、光学異方性層のディスコティック液晶の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェット法(LB膜)による有機化合物(例、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル)の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。疎水性基は光学異方性層のディスコティック液晶と親和性があるため、疎水性基をポリビニルアルコールに導入することで、ディスコティック液晶を均一に配向させることができる。疎水性基は、ポリビニルアルコールの主鎖末端または側鎖に結合させる。疎水性基は、炭素原子数が6以上の脂肪族基(好ましくはアルキル基またはアルケニル基)または芳香族基が好ましい。ポリビニルアルコールの主鎖末端に疎水性基を結合させる場合は、疎水性基と主鎖末端との間に連結基を導入することが好ましい。連結基の例には、-S-、-C-(CN)R<sup>1</sup>-、-NR<sup>2</sup>-、-CS-およびそれらの組み合わせが含まれる。上記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基(好ましくは、炭素原子数が1乃至6のアルキル基)である。

【0030】ポリビニルアルコールの側鎖に疎水性基を導入する場合は、ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のアセチル基(-CO-CH<sub>3</sub>)の一部を、炭素原子数が7以上のアシリル基(-CO-R<sup>3</sup>)に置き換えるべきよい。R<sup>3</sup>は、炭素原子数が6以上の脂肪族基または芳香族基である。市販の変性ポリビニルアルコール(例、MP103、MP203、R1130、クラレ(株)製)を用いてもよい。配向膜に用いる(変性)ポリビニルアルコールのケン化度は、80%以上であることが好ましい。(変性)ポリビニルアルコールの重合度は、200以上であることが好ましい。

【0031】ラビング処理は、配向膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすことにより実施する。長さおよび太さが均一な繊維を均一に植毛した布を用いることが好ましい。通常ラビング処理は、市販のラビング布を巻き付けたロールを高速で回転させ、その上または下に配向膜を備えたポリマーフィルムを通すことにより行わ

(6)

10

れる。フィルムの搬送方向と、ロールの回転方向は同じでも逆でも良い。本発明の光学補償シートではセルロースアシレートフィルムの遅相軸の方向とラビングは45°である事が好ましく、また通常のラビングではフィルムの搬送方向に対し、ラビングロールを直交させて行われるが、本発明においては、セルロースアシレートフィルムの遅相軸方向がフィルムの搬送方向と平行であり、ラビングロールをフィルムの搬送方向に対し約45°に傾けることが好ましい。

10

【0032】また配向膜を設ける場合は、さらに下塗り層(接着層)をセルロースアシレートフィルムと配向膜との間に設けることが好ましい。ポリマーフィルムが三酢酸セルロースの場合には、ゼラチンをメタノールに分散したもの塗布する、あるいはその表面をアルカリ、特にIPAを含む溶剤にKOHを溶解させた鹼化液で鹼化する事により接着層を設けることが好ましい。

20

【0033】[光学異方性層] 光学異方性層はディスコティック液晶性化合物から形成する。ディスコティック液晶性化合物は、一般に、光学的に負の一軸性を有する。光学補償シートにおいて、ディスコティック液晶性化合物は、円盤面とセルロースアシレートフィルム面とのなす角が、光学異方層の深さ方向において変化している(ハイブリッド配向している)ことが好ましい。なお、光学異方性層には、レターデーション値が0となる方向、光軸が存在しないことが好ましい。光学異方性層は、上記の配向膜によってディスコティック液晶性化合物を配向させ、その配向状態のディスコティック液晶性化合物を固定することによって形成することが好ましい。ディスコティック液晶性化合物は、重合反応により固定することが好ましい。光学異方性層の厚みは、0.5乃至100μmであることが好ましく、0.5乃至30μmであることがさらに好ましい。

30

【0034】[ディスコティック液晶性化合物] ディスコティック液晶性化合物については、様々な文献(C. De strade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶性化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。ディスコティック液晶性化合物を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させ、配向後に熱重合あるいは光重合により架橋して固定化する事が好ましい。但し円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する事が好ましい。

50

(7)

11

【0035】配向させたディスコティック液晶性化合物を、配向状態を維持して固定するための重合反応を起こす光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることがさらに好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20乃至5000mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、100乃至800mJ/cm<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。保護層を、光学異方性層の上に設けてもよい。

【0036】【液晶表示装置】本発明は、透過型、反射型および半透過型のいずれの液晶表示装置でも有効である。液晶セルの表示モードは、OCB(optically compensatory bend)、HAN(hybrid aligned nematic)、TN(twisted nematic)、STN(supper twisted nematic)、VA(vertical aligned)、IPS(in-plane switch \*30

\*ing)、ECB(electrically controlled birefringence)およびFLC(ferroelectric liquid crystal)のいずれのモードでも良い。特に、OCB、HAN、TN、及びECBモードが好ましい。

【0037】ペンド配向またはハイブリッド配向を示すネマティック液晶が封入された液晶セルおよびそれを利用するOCB方式や、HAN方式液晶表示装置の構成、原理については、米国特許第3118197号明細書、特許第3118197号公報に詳細が示されている。本発明の液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。本発明の透過型、反射型および半透過型液晶表示装置の駆動方式については単純マトリックス方式よりも、アクティブラトリックス方式が好ましく、TFT(Thin Film Transistor)、TFD(Thin Film Diode)またはMIM(Metal Insulator Metal)を使うことがより好ましい。TFTについては低温ポリシリコンまたは連続粒界シリコンを使うことがより好ましい。

【0038】詳細については、「液晶デバイスハンドブック」日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、「液晶 応用編」岡野光治他、培風館、「カラー液晶ディスプレイ」小林俊介他、産業図書、「次世代液晶ディスプレイ技術」内田龍男、工業調査会、「液晶ディスプレイの最先端」液晶若手研究会編、シグマ出版、「液晶：LCDの基礎と新しい応用」液晶若手研究会編、シグマ出版等に記載されている透過型液晶表示装置の場合、例えば、下記の順序で構成することができる。

【0039】

- 
- 9. 反射防止フィルム
  - 8. 直線偏光膜
  - 7. 光学補償シート
    - 7.3. 二軸性透明支持体（本発明に従うセルロースアシレートフィルム）
    - 7.2. 配向膜
    - 7.1. ディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層
  - 6. 粘着剤層
  - 5. 液晶セル
    - 5.7. 上側ガラス基板
    - 5.6. 上側透明電極層
    - 5.5. 上側配向膜
    - 5.4. 液晶層
    - 5.3. 下側配向膜
    - 5.2. 下側透明電極層
    - 5.1. 下側ガラス基板
  - 4. 粘着剤層
  - 3. 光学補償シート
    - 3.3. ディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層
    - 3.2. 配向膜

40

50

(8)

13

- 31。二軸性透明支持体（本発明に従うセルロースアシレートフィルム）  
 2。直線偏光膜  
 1。透明保護膜（セルローストリアセテートフィルム）  
 0。バックライト

14

【0040】カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設けることができる。カラーフィルター層は、液晶セル（5）の隣接した上下に設けることが好ましい。

\* しい。反射型液晶表示装置の場合、例えば、下記の順序で構成することができる。

【0041】

- 4。反射防止フィルム 10  
 3。直線偏光膜  
 2。λ/4板（本発明に従うセルロースアシレートフィルム）  
 1。液晶セル  
 17。上側ガラス基板  
 16。上側透明電極層  
 15。上側配向膜  
 14。液晶層  
 13。下側配向膜  
 12。下側透明電極層  
 11。下側ガラス基板 20  
 0。反射板

【0042】カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設けることができる。カラーフィルター層は、液晶セル1の隣接した上下に設けることが好ましい。反射板（0）の代わりに反射電極を取り付けても良い。さらに画像の明るさを増すため、反射板の反射率を低減し、バックライトを用いても良い。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特開平07-333606号記載）を導入することが※

※好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

【0043】

【実施例】【参考例1】

（セルロースアセテート溶液の調製）下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0044】

#### セルロースアセテート溶液組成

酢化度61. 1%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7.0質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3.4質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	350質量部
メタノール（第2溶媒）	35質量部

【0045】（レターデーション上昇剤溶液の調製）別のミキシングタンクに、レターデーション上昇剤（スマソルブTM165-F、住友化学製）15質量部、メチレンクロライド75質量部およびメタノール15質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

【0046】（セルロースアセテートフィルムの作製）セルロースアセテート溶液495質量部にレターデーション上昇剤溶液50質量部を混合し、攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロ

ースアセテート100質量部に対して、7質量部であった。得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が50質量%のフィルムをバンドから剥離し、130℃の条件で、残留溶剤量が37質量%のフィルムをテンダーを用いて17%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま120℃で30秒間保持した。その後、クリップを外してセルロースアセテートフィルム（幅800mm、厚み6.0μm）を製造した。

【0047】【実施例1】参考例1のセルロースアセテートフィルム作製過程の、支持体バンド上に流延し、熱

(9)

15

風により乾燥し剥離したフィルムの残留溶剤量が、乾量基準で10重量%になるまでの乾燥排気ガスを-5℃で凝縮回収した。それ以降の乾燥ゾーンで発生した乾燥排気を活性炭吸着層によって回収し、回収した溶剤を蒸留により脱水分離しメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤（質量比：メチレンクロライド/メタノール=92/8）を得た。得られた混合溶剤を、参考例1のセルロースアセテート溶液の調製におけるメチレンクロライド（第1溶媒）およびメタノール（第2溶媒）として使用した以外は、参考例1と同様にして、セルロースアセテートフィルムを製造した。フィルムの厚みは59μmであった。

【0048】[参考例2]セルロースアセテート溶液をそのまま（レターデーション上昇剤溶液を混合せず）ドープとして使用した。ドープを50℃にし、流延ギーザーを通して鏡面ステンレスの流延支持体上に流延した。流延支持体温度は10℃であり、流延スピードは40m/分で、その塗布幅は80cmとした。乾燥は120℃の乾燥風を送風した。2分後に鏡面ステンレスの流延支持体から剥ぎ取り、その後、110℃、10分、さらに150℃で30分乾燥して、セルロースアセテートフィルム（膜厚60μm）を得た。

【0049】[比較例1]参考例2のセルロースアセテートフィルム作製過程の、支持体バンド上に流延し、熱風により乾燥し剥離したフィルムの残留溶剤量が、乾量\*

\* 基準で10重量%になるまでの乾燥排気ガスを-5℃で凝縮回収した。それ以降の乾燥ゾーンで発生した乾燥排気を活性炭吸着層によって回収し、回収した溶剤を蒸留により脱水分離しメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤（質量比：メチレンクロライド/メタノール=92/8）を得た。得られた混合溶剤を、参考例2のセルロースアセテート溶液の調製におけるメチレンクロライド（第1溶媒）およびメタノール（第2溶媒）として使用した以外は、参考例2と同様にして、セルロースアセテートフィルムを製造した。

【0050】(セルロースアセテートフィルムの評価)参考例1、2、実施例1、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムを200mの長さを連続で作製したときの欠陥（異物として認識）を調べた。結果を第1表に示す。

【0051】(光学特性の測定)作製したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用い、波長632.8nmにおけるReレターデーション値（Re）およびRthレターデーション値（Rth）を測定した。各々の測定は幅方向に等間隔の10点で行い、平均値を求めた。結果を第1表に示す。Reについては標準偏差を算出し、幅（±）で示した。

【0052】

【表1】

第1表

製造方法	溶剤	上昇剤	レターデーション		
			Re	Rth	異物
実施例1	回収	添加	40±0.7nm	171nm	0個
参考例1	新規	添加	38±1.0nm	170nm	1個
比較例1	回収	なし	7±2.0nm	25nm	3個
参考例2	新規	なし	7±0.9nm	25nm	1個

【0053】[参考例3]

(λ/4板の作製)室温において、平均酢化度60.1%のセルローストリアセテート120質量部、トリフェニルホスフェート9.4質量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.8質量部、レターデーション上昇剤としてtrans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の4-n-ヘプチルフェノールジエステル1.00質量部、メチレンクロライド544質量部、メタノール99質量部およびn-ブタノール20質量部を混合溶解して、溶液（ドープ）を調製した。得られたドープを、動いているステンレス性のバンド上に流延し、25℃のゾーンを1分間、45℃のゾーンを5分間通し乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。その後フィルムをバンドから剥離し、巻き取り速度をバンドの搬送速度より大きくして、130℃で搬送方向に延伸し

た。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、120℃のゾーンを30分間通して乾燥し、延伸フィルムを巻き取り、セルロースアセテートフィルム（λ/4板）を作製した。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。このようにして得られたフィルムの厚さは102μmであった。

【0054】[実施例2]

(λ/4板の作製)参考例3で使用した溶剤（メチレンクロライド、メタノールおよびn-ブタノール）を、実施例1と同様に回収した。回収した溶剤を使用した以外は、参考例3と同様にセルロースアセテートフィルム（λ/4板）を作製した。

【0055】(セルロースアセテートフィルムの評価)得られたセルロースアセテートフィルム（λ/4板）について、エリプソメーター（M-150、日本分光

(10)

17

(株) 製) を用いて、波長 450 nm、550 nm、および 590 nm におけるレターデーション値 ( $R_e$ ) を測定した。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長 50 nm における面内の遅相軸方向の屈折率  $n_x$ 、面内 \*

\* の遅相軸に垂直な方向の屈折率  $n_y$  および厚み方向の屈折率  $n_z$  を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  の値を計算した。以上の結果を第 2 表に示す。

【0056】

【表2】

第2表

フィルム 製造方法	$R_e 450$ 溶剤	$R_e 550$ (nm)	$R_e 590$ (nm)	$R_{e590-Re450}$ (nm)	$N_z$
実施例 2 回収	122.0	137.4	143.0	21.0	1.61
参考例 3 新規	123.3	137.2	144.8	21.5	1.60

## 【0057】 【実施例 3】

(セルロースアセテートフィルムのケン化処理) 実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムを、1.5 規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55°C で 2 分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30°C で 0.1 規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに 100°C の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルムの表面をケン化した。

※ 【0058】 (配向膜の形成) ケン化処理したセルロースアセテートフィルム (透明支持体) の一方の面に、下記の組成の塗布液を #14 のワイヤーバーコーターで 24 ml/m² 塗布した。60°C の温風で 60 秒、さらに 90°C の温風で 150 秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルム B (透明支持体) の延伸方向 (遅相軸とほぼ一致) と 45° の方向に、ラビング処理を実施し、配向膜を形成した。

※ 【0059】

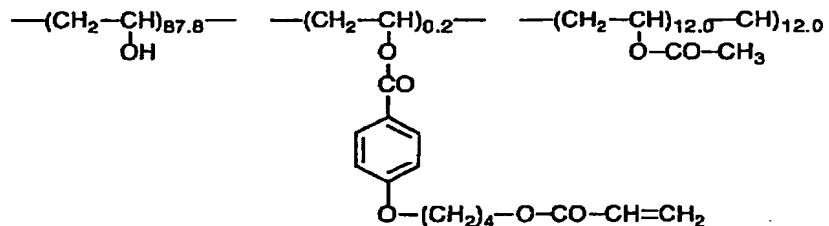
## 配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール	30 質量部
水	390 質量部
メタノール	115 質量部
グルタルアルデヒド (架橋剤)	2.5 質量部

## 【0060】

## ★ ★ 【化1】

## 変性ポリビニルアルコール



【0061】 (光学異方性層の形成) 配向膜のラビング処理を施した面上に、下記塗布液を、#3 のワイヤーバーで塗布した。これを金属枠に貼り付け、130°C の恒温槽中で 2 分間加熱し、ディスコティック液晶性分子を配向させた。次に、130°C で 120 W/cm 高圧水銀 ☆

☆ 灯を用いて、1 分間 UV 照射しディスコティック液晶性分子を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シートを作製した。

【0062】

## 光学異方性層塗布液組成

下記ディスコティック液晶性分子	42 質量部
エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート (V # 36)	
0、大阪有機化学 (株) 製	5 質量部

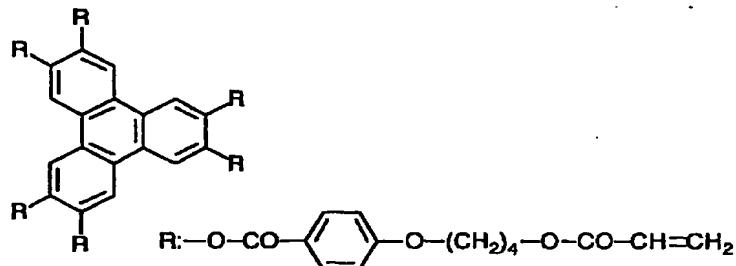
(11)

19	20
セルロースアセテートブチレート (CAB 551-0.2、イーストマンケミカル社製)	1 質量部
セルロースアセテートブチレート (CAB 531-1、イーストマンケミカル社製)	0.2 質量部
光重合開始剤 (イルガキュア-907、チバガイギー社製)	1.5 質量部
増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)	0.5 質量部
メチルエチルケトン	100 質量部

【0063】

\* \* 【化2】

## ディスコティック液晶化合物



【0064】作製した光学補償シートについて、エリブソメーター (M-150、日本分光(株)製) を用い、波長 633 nmにおいて  $R_e (0^\circ)$  、  $R_e (40^\circ)$  、  $R_e (-40^\circ)$  を測定した。結果を以下に示す。

$R_e (0^\circ)$  : 38 nm

$R_e (40^\circ)$  : 126 nm

$R_e (-40^\circ)$  : 44 nm

【0065】(楕円偏光板の作製) 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて直線偏光膜を作製した。次に、作製した光学補償シートの透明支持体側を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて直線偏光膜 A の片側に貼り付けた。透明支持体の遅相軸および直線偏光膜の透過軸が平行になるように配置した。その結果、透明支持体の遅相軸の方向と直線偏光膜の透過軸のなす角度は  $0.3^\circ$  であった。ついで市販のセルローストリニアセテートフィルム (フジタック TD 80 UF、富士写真フィルム(株)製) を前記と同様にケン化処理し、アクリル系及びウレタン系粘着剤を用いて、ケン化した面を直線偏光膜の反対側 (光学補償シートを貼り付けなかった側) に貼り付けた。このようにして、楕円偏光板を作製した。

【0066】(ベンド配向液晶セルの作製)ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを  $6 \mu\text{m}$  に設定した。セルギャップに  $\Delta n$  が  $0.1396$  の液晶性化合物 (ZLI 1132、メルク社製) を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

【0067】(液晶表示装置の作製) 作製したベンド配

20 向セルを挟むように、楕円偏光板を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置し液晶表示装置を作製した。

【0068】[参考例4] 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムに代えて、参考例1で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0069】[比較例2] 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムに代えて、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0070】[参考例5] 実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムに代えて、参考例2で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例3と同様にして液晶表示装置を作製した。

【0071】(液晶表示装置の評価) 作製した液晶表示装置の液晶セルに、白表示電圧  $1.8\text{ V}$  、黒表示電圧  $5.8\text{ V}$  を印加し、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELDIM社製) を用いて、黒表示 (L1) から白表示 (L8) までの8段階で視野角を測定した。コントラスト比が  $10$  以上で黒側の階調反転のない角度を視野角とした。結果は第3表に示す。さらに、液晶表示装置を黒表示にした時の画面 ( $21.5\text{ cm} \times 28.5\text{ cm}$ ) 中の、光のモレによる点状の白抜け部分 (以下輝点欠陥と呼ぶ) を目視で評価し、その結果 (個数) も第3表に示す。

【0072】

【表3】

(12)

21

第3表

22

液晶表示装置	フィルム製造方法	溶剤	上昇剤	視野角				輝度欠陥個数
				左	右	上	下	
実施例3	実施例1	回収	添加	80°	80°	80°	73°	0個
参考例4	参考例1	新規	添加	80°	80°	79°	72°	1個
比較例2	比較例1	回収	なし	72°	72°	69°	45°	3個
参考例5	参考例2	新規	なし	72°	71°	69°	46°	1個

【0073】[実施例4] 厚みを40μmに変更した以外は、比較例1と同様にしてセルロースアセテートフィルムを作製した。セルロースアセテートフィルムの上に、熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)210gに、平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%のシリカゾル(MEK-ST、日産化学(株)製)18g、およびMEK200gを添加、攪拌後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルタでろ過した低屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、80°Cで5分乾燥後、120°Cで10分間加熱してポリマーを架橋させ、厚さ0.1μmの低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。実施例3の液晶表示装置の作製において、偏光板と貼り合わせた保護フィルムを上記で作製した反射防止付保護フィルムに変更した以外は同様にして、液晶表示装置を作製した。作製した装置に表示される画像を確認したところ、視野角の拡大と輝点欠陥の改良に加えて、反射防止による正面コントラストの改善が確認がされた。

## 【0074】[実施例5]

(直線偏光膜の作製) ポリビニルアルコール(PVA)フィルムをヨウ素2.0g/1、ヨウ化カリウム4.0g/1の水溶液に25°Cにて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/1の水溶液に25°Cにて60秒浸漬後、テンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80°C雰囲気で乾燥させた後テンターから離脱して巻き取った。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.5%であった。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかつた。得られた直線偏光膜の吸収軸方向はテンターの搬送方向(長手方向)に対し45°傾斜しており、この直線偏光膜の550nmにおける透過率43.7%、偏光度99.97%であった。

【0075】(円偏光板の作製) 実施例4で作製した反射防止フィルムと、実施例2で作製したλ/4板(セルロースアセテートフィルム)を55°Cの1.5NNaOH水溶液に1分間浸漬して両面を鹹化した後希硫酸およ

び水で十分洗浄し乾燥した後、それぞれ片側にポリビニルアルコール系粘着材を約30μの厚みに塗布し、上記直線偏光膜の両側にロールツーロールで貼り合わせ、さらに80°Cで乾燥して円偏光板を作成した。この円偏光板の膜厚は、約227μmであった。

【0076】(HAN型液晶セルの作製)ITO電極付きのガラス基板にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、SiO蒸着膜を配向膜として設けた。この2枚のガラス基板を配向膜同士が対向するように配置し、セルギャップ5μmで接合し、メルク社製液晶ZLI11132(Δn=0.1396)を注入し、HAN型液晶セルを作製した。得られた液晶セルの液晶層のレターデーション(Re2)は、698nmである。

【0077】(HAN配向モード反射型液晶表示装置の作製) 市販の反射型液晶表示装置に使われている反射板に、HAN型液晶セルを貼り付け、その上に、光学補償シートを、液晶セルのラビング方向と光学補償シートのラビング方向とが反平行となる様にして、光学補償シートのセルローストリアセテート側にアクリル系粘着剤をつけて貼り合わせ、さらにこの上に前述した円偏光板のλ/4板側にアクリル系接着剤を塗工し、円偏光板のλ/4板の遅相軸が液晶セルのラビング方向と平行となる様に貼り合わせ、HAN配向モードの液晶表示装置を作成した。

【0078】[参考例6] 実施例2で作製したλ/4板に代えて、参考例3で作製したλ/4板を使用した以外は、実施例7と同様にして、HAN配向モード反射型液晶表示装置を作製した。

【0079】(液晶表示装置の評価) 実施例5および参考例6で作製した液晶表示装置の液晶セルに、1kHzの矩形波電圧を白表示電圧2V、黒表示電圧6V印加し、測定機(EZ-Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて、正面コントラスト比を測定した。さらに左右方向(セルのラビング方向と直交方向)の視野角(コントラスト比が5以上となる角度範囲)を調べた。実施例5の液晶表示装置は、正面からのコントラスト比が25であり、コントラスト比2となる視野角は、上下120°以上、左右120°以上と良好な結果であった。さらに白表示においても、黒表示においても、色味なくニュート

(13)

23

ラルグレーが表示されている事が確認できた。参考例6の液晶表示装置もコントラストや色味は、実施例5と同等レベルであった。

**[0080]** [実施例6] 実施例1のセルロースアセテートの代わりに、表4に示すセルローシアシレート(1-A～Cから36-A～Cまで)を使用以外、実施例1

名店絶は、販売(更因:1-33)と、模倣(変化量:A～E)のマトリクスで表す。  
具体例:サンプル3-Bとは、パルプ分子量71万の原料から作成した紙を表す)

項目	A	B	C	D	E
1 原料の天然セルロースの分子量	60万	100万	150万	サンプルなし	サンプルなし
2 原料の精製リター分子量	8万	30万	50万	サンプルなし	サンプルなし
3 原料の木材パルプ分子量	8万	21万	134万	サンプルなし	サンプルなし
4 原料セルロースの精製リター/木材パルプ比	10/90	50/50	80/10	サンプルなし	サンプルなし
5 銀化カルシウムと銀化マグネシウムの添加量	50ppm	200ppm	500ppm	サンプルなし	サンプルなし
6 $\alpha/(\alpha+\beta)$ セルロース比	80%	90%	100%	サンプルなし	サンプルなし
7 パルプ種類	広葉樹パルプ	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
8 パルプ種類	針葉樹パルプ	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
9 原料中の中性樹脂成分のマース/キシロース比	0.35/1	1.4/1	2.6/1	サンプルなし	サンプルなし
10 上記種のマース、キシロース総含有量	0.1	2	4	サンプルなし	サンプルなし
11 結晶化度(%)	60%	70%	80%	サンプルなし	サンプルなし
12 結晶化発热量	3.5J/g	9.3	15	サンプルなし	サンプルなし
13 $\alpha/\beta$ の置換度 A+B A B (A:アセチル基の置換度、B:戊酸基3～5のアシル基の置換度)	2.8 2 0.6	2.8 2.8 0	3 2.2 0.8	3 3 0	2.8 2.5 0.3
14 置換度	58	60.2	62.5	サンプルなし	サンプルなし
15 6位置換度(%) 置換基はアセチル基	32	33	34	サンプルなし	サンプルなし
16 6位置換基 置換度は33%	プロピオニル基	ブチロイド基	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
17 制造時の活性化水素含有量(対パルプ重量比)	30	45	60	サンプルなし	サンプルなし
18 74%化水素含有量(G/パルプ重量比)	250	265	280	サンプルなし	サンプルなし
19 アセチル化時計量(対パルプ重量比)	350	420	500	サンプルなし	サンプルなし
20 アセチル化生成後の銀化剤(過銀化水素)量(対セルロースセート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
21 アセチルセルロース生成後の銀化剤(過銀化水素)量(対セルロースセート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
22 アセチルセルロース生成後の銀化剤(過銀化水素)量(対セルロースセート比)	0.1	1	サンプルなし	サンプルなし	サンプルなし
23 上記過銀化水素(1部)の処理温度	30°C	50	70	サンプルなし	サンプルなし
24 上記過銀化水素(1部)の処理温度	30°C	50	70	サンプルなし	サンプルなし
25 74%化水素(1部)の処理温度(過銀化水素)量(対セルロースセート比)	50ppm	200ppm	500ppm	サンプルなし	サンプルなし
26 銀化合物(先導温度で煮化)	1000ppm	200	1	サンプルなし	サンプルなし
27 粒度平均真密度(生成条件と原稿から割合)	200	300	500	700	サンプルなし
28 低分子量(アセトン可溶量%)	10%	5	2	サンプルなし	サンプルなし
29 銀化反応時の触媒硫酸量(対セルロースアセテート比)	10	12.5	15	サンプルなし	サンプルなし
30 含水率	2%	0.7	0.8	サンプルなし	サンプルなし
31 CTA 12%(メクロ・メタ=0/1)色差計	0.1	4	7	サンプルなし	サンプルなし
32 CTA 12%(メクロ・メタ=0/1)濃度計	0.05%	0.7	4	サンプルなし	サンプルなし
33 CTA 8% / メクロ・メタ=0/1(125.3g)	60%	60	99	サンプルなし	サンプルなし

24

と同じに作製した。各セルロースアシレートは、発明協会公開技法2000-1745号(2001年3月15日発行)に記載の方法で作製した。評価も実施例1と同じ方法で実施し、本発明と同じ効果を確認した。

**[0081]**

【表4】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコト\*(参考)

G O 2 F 1/13363

G O 2 F 1/13363

// B 2 9 K 1:00

B 2 9 K 1:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

BEST AVAILABLE COPY

(14)

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA06 BA07 BA27  
BA42 BB03 BB18 BB33 BB49  
BC01 BC09 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FA37X GA01 GA06 GA16  
LA12 LA18  
4F205 AA01 AC05 GA07 GB02 GC07  
GN22 GN24 GN29 GW21 GW45

REST AVAILABLE COPY